

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/064600 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 5/02,
C09K 11/63

06217 Merseburg (DE). ROGLER, Wolfgang [DE/DE];
Frankenstr. 44, 91096 Möhrendorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/00457

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Februar 2002 (07.02.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 05 916.7 9. Februar 2001 (09.02.2001) DE

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die fol-
genden Bestimmungsstaaten JP, europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUNZE, Arvid
[DE/DE]; Wichernstr. 14, 91052 Erlangen (DE).
KANITZ, Andreas [DE/DE]; Nackendorf 27, 91333
Höchstadt (DE). HARTMANN, Horst [DE/DE];
Fritz-Hoffmann-Weg 37, 06217 Merseburg (DE). RO-
HDE, Dirk [DE/DE]; Geusaer Str. 88, WH 8-117,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AMORPHOUS ORGANIC 1,3,2-DIOXABORINE LUMINOPHORES, METHOD FOR THE PRODUCTION AND
USE THEREOF

(54) Bezeichnung: AMORPHE ORGANISCHE 1,3,2-DIOXABORINLUMINOPHORE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTEL-
LUNG UND VERWENDUNG DAVON

(57) Abstract: The invention relates to luminophores having semiconducting properties and to the production and use thereof in
organic luminous diodes (OLEDs) and organic solar cells. The novel materials are easy to prepare and exhibit excellent current
density and efficiency when used in organic luminous diodes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Luminophore mit halbleitenden Eigenschaften sowie deren Herstellung und ihre
Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLEDs) und organischen Solarzellen. Die neuen Materialien sind präparativ leicht zu-
gänglich und zeigen hervorragende Stromdichte und Effizienz bei der Verwendung in organischen Leuchtdioden.



WO 02/064600 A1

Beschreibung

AMORPHE ORGANISCHE 1,3,2-DIOXABORINLUMINOPHORE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DAVON

5

Die Erfindung betrifft Luminophore mit halbleitenden Eigenschaften sowie deren Herstellung und ihre Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLEDs) und organischen Solarzellen.

- 10 In den Anmeldungen DE 10002423 und DE 10002424 sowie in den Anmeldungen DE 10038436 und DE 10038437 (alle bisher unveröffentlicht) werden bereits neue organische Halbleitermaterialien vorgestellt, die auch als Festkörper hohe Fluoreszenz zeigen und glasartige Phasen bilden.

15

Die neuen Halbleitermaterialien sind zur Abdeckung des langwellig emittierenden Spektralbereiches (orange bis rot) geeignet und gehören zu den „small molecules“, obwohl sie sich auch durch spin coating verarbeiten lassen. Die Materialien
20 eignen sich sowohl zum Aufbau organischer lichtemittierender Dioden (OLEDs) als auch zum Aufbau organischer photovoltaischer Elemente und schließlich auch zum Aufbau weiterer organischer elektronischer Bauelemente, wobei diese Materialien sowohl in Loch- als auch in Elektronentransportschichten und
25 in Emitterschichten Verwendung finden können.

Die Materialien sind präperativ in hohen Ausbeuten zugänglich und leiten sich von 2-N,N-Di(het)arylamino-thiophen- und/oder -thiazol-derivaten ab.

30

Es besteht weiterhin der Bedarf an neuen organischen halbleitenden und/oder emittierenden Materialien für die verschiedensten Verwendungen in organischen Bauelementen und Leuchtdioden.

35

Aufgabe der Erfindung ist es, neue organische, amorphe, langwellig elektrolumineszierende Verbindungen zu schaffen, die

in organischen Leuchtdioden und /oder organischen elektronischen Bauelementen verwendet werden können, die präparativ gut zugänglich und in Massenfertigungsprozessen leicht verarbeitbar sind.

5

Gegenstand der Erfindung sind 1,3,2-Dioxaborinluminophore der Typen XI, XII und XIII (Reaktionsschema C) XIV und/oder XV (Reaktionsschema D)

wobei Folgendes gilt:

- 10 R^1, R^2, R^3, R^4 und R^9 sind - unabhängig voneinander - jeweils ein monofunktionelles (Het)arylsystem, d.h. ein konjugiertes carbocyclisches oder heterocyclisches Ringsystem, das auch aus linear oder angular anellierten oder verknüpften gleichen oder unterschiedlichen Ringtypen bestehen kann, wobei die peripheren Wasserstoffatome gegebenenfalls durch Alkyl-, Alkoxy-, Phenoxy-, Dialkylamino- oder Diphenylaminogruppen (Alkyl = C_1 bis C_6) substituiert sein können;
- 15 darüberhinaus können R^1 und R^2 im Verbindungstyp XV auch verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppierungen (C_1 - C_6) sein oder mit dem gebundenen N-Atom gemeinsam einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring bilden;
- 20 R^3 und R^4 können ferner auch unabhängig voneinander H sein; R^8 kann eine chemische Bindung oder ein entsprechendes bifunktionelles (Het)arylsystem sein, d.h. ein konjugiertes carbocyclisches oder heterocyclisches Ringsystem, das auch aus linear oder angular anellierten oder verknüpften gleichen oder unterschiedlichen Ringtypen bestehen kann, wobei die peripheren Wasserstoffatome gegebenenfalls durch Alkyl-, Alkoxy-, Phenoxy-, Dialkylamino- oder Diphenylaminogruppen (Alkyl = C_1 bis C_6) substituiert sein können.
- 25
- 30

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Typen XI, XII, XIII, XIV und XV.

35

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der Verbindungen der Typen XI, XII, XIII, XIV und XV in organi-

schen Leuchtdioden, organischen Solarzellen, photorefraktiven Bauelementen und/oder sonstigen elektronischen Bauelementen mit organischen Funktionsschichten.

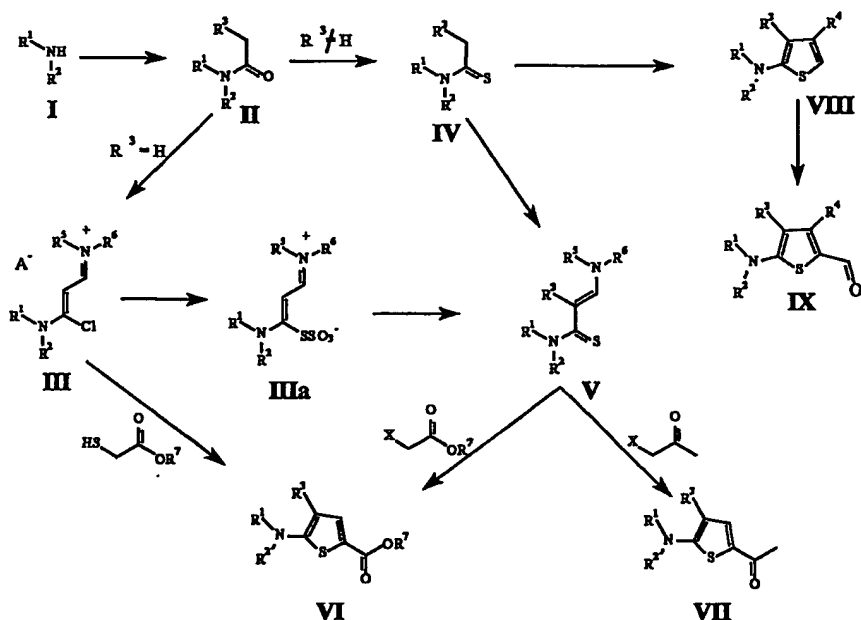
- 5 Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen sind präparativ leicht zugänglich und leiten sich sämtlich aus einem Baukastensystem (siehe Reaktionsschemata A-D) von N,N-disubstituierten Carbonsäureamiden II bzw. N,N-disubstituierten Thio-carbonsäureamiden IV ab. Sie sind im Rahmen von Massenferti-
10 gungsverfahren gut verarbeitbar.

Für die Bildung der Ausgangssynthons und Dioxaborinvorstufen gilt Folgendes:

- R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander H, C₁- bis C₁₀-Alkyl
15 oder Phenyl oder bilden gemeinsam eine C₄- bis C₆-Alkylengruppierung oder eine Gruppierung -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-;
R⁷ ist ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest;
X ist ein Halogen, bevorzugt Cl, Br oder I;
A⁻ ist das Anion des Vilsmeier-Reagenz, bevorzugt auch ClO₄⁻.
20 R¹⁰ hat die Bedeutung von R¹, bevorzugt aber die Bedeutung vom Strukturtyp VIII, wobei R¹ und R² im Verbindungstyp VIII auch verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppierungen (C₁-C₆) bedeuten können oder mit dem gebundenen N-Atom gemeinsam einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring bilden.

Reaktionsschemata:

A: Bildung der Ausgangssynthons



- 5 Ausgehend von den Carbonsäureamiden II sind die Ausgangs-
synthons die vinylogenen Thiocarbonsäureamide V, die 2-N,N-
disubstituierten Aminothiophen-5-yl-carbonsäureester VI, die
2-N,N-disubstituierten Aminothien-5-yl-acetophenone VII und
die 2-N,N-disubstituierten Amino-5-formyl-thiophene IX (Reak-
10 tionsschema A) für die Darstellung der elektrolumineszieren-
den Luminophore einfach und in hohen Ausbeuten zugänglich.

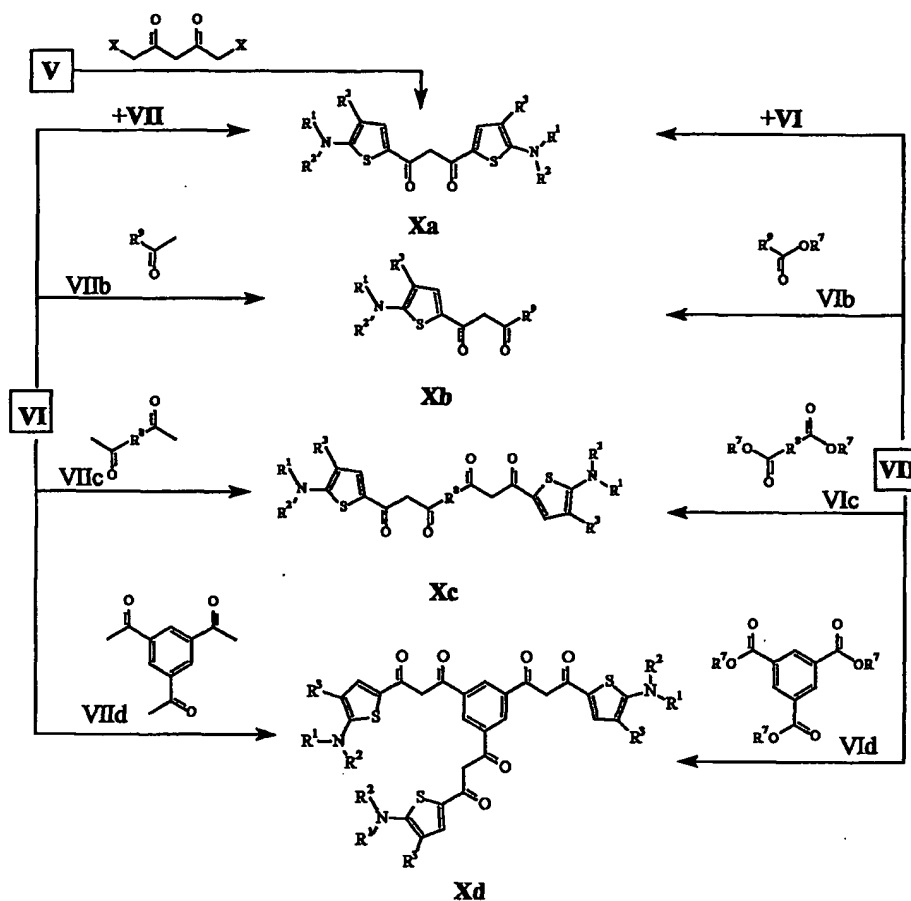
Die Gewinnung der vinylogenen Thiocarbonsäureamide V erfolgt dabei durch zwei unterschiedliche Syntheserouten. Für die Darstellung der 3-substituierten vinylogenen Thiocarbonsäureamide V werden die entsprechenden Carbonsäureamide II mittels Lawessons-Reagenz in die zugehörigen Thiocarbonsäureamide IV umgewandelt, um im nächsten Reaktionsschritt das Synthon V durch eine Aminoformylierung nach Liebscher mittels Orthoameisensäureester und einem über 100°C siedenden sec. Amin zu erhalten. Die 3-unsubstituierten vinylogenen Thiocarbonsäureamide V werden dagegen aus den Carbonsäureamiden II durch Arnold Reaktion die Chlorpropeniminiums Salze III erzeugt, aus welchen die Synthons V über die Stufe der Bunte-Salze durch

Reaktion mittels eines Thiosulfates und anschließender Sulfidextrusion erhalten werden.

5 Aus den Thiocarbonsäureamiden IV die durch eine Hantzsch-analoge Reaktion in entsprechende 2-N,N-disubstituierte Aminothiophene VIII überführt werden, können aus diesen durch Vilsmeier Reaktion 2-N,N-disubstituierte Amino-5-formylthiophene IX erhalten werden.

10 Aus den vinylogen Thiocarbonsäureamiden V werden in Hantzsch-analogen Reaktionen durch Umsetzung mit 2-Halogenessigsäureestern die Synthons VI sowie durch Umsetzung mit 2-Halogenaceton die Synthons VII erhalten. Die 3-unsubstituierten Synthons VI können auch direkt aus den Arnold Produkten III
15 durch Thioessigsäureester infolge S-Alkylierung und Cyclisierung sowie deren Stabilisierung durch Kondensation zum Aromaten gebildet werden.

B: Darstellung der 1,3,2-Dioxaborinvorstufen



Die Darstellung der 1,3,2-Dioxaborinvorstufen, die 1,3-Diketone X (Reaktionsschema B) erfolgt aus den Synthons V, VI und VII.

5

Aus dem Synthon des Typs V erhält man die substituierten 1,3-Dithienylpropan-1,3-dione Xa durch eine bifunktionelle Hantzsch-analoge Reaktion bei der Umsetzung mit 1,5-Dihalogentan-2,4-dionen.

10

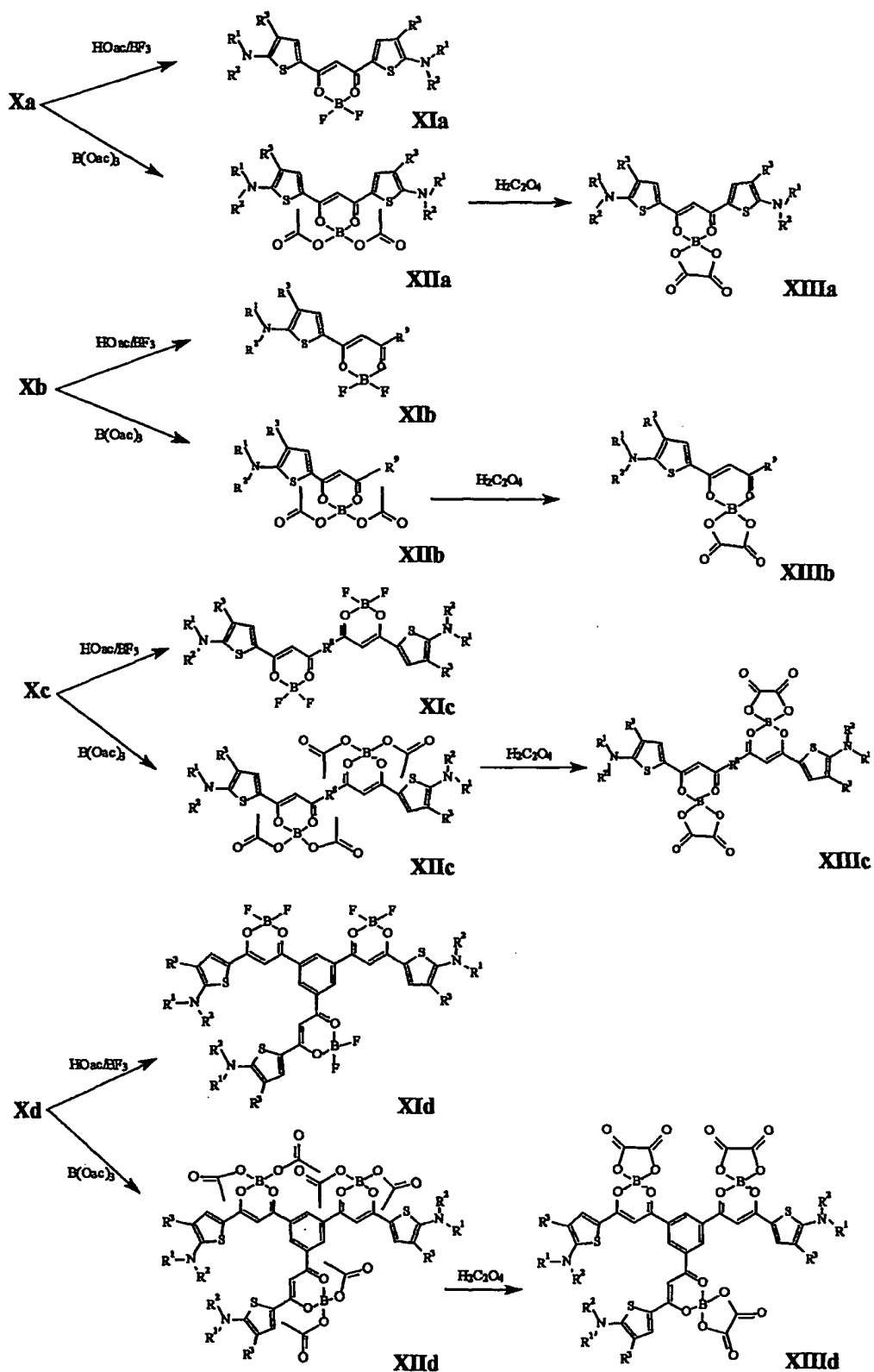
Eine weitere einfache Möglichkeit die Dioxaborinvorstufen Xa zu synthetisieren erfolgt in einer Claisenkondensation aus den Thienylcarbonsäureestern des Typs VI mit den Thienylacetophenonen des Typs VII in Gegenwart einer starken Base in einem unpolaren Lösungsmittel.

15

In gleicher Weise erzeugt man entsprechende unsymmetrische 1,3,2-Dioxaborinvorstufen des Typs Xb durch Umsetzung der

Thienylcarbonsäureester des Typs VI mit beliebigen Acetophenonen VIIb oder umgekehrt durch Umsetzung der Thienylacetophenone VII mit beliebigen (Het)arylcarbonsäureestern VIb. Um Bis- und Tris-1,3,2-dioxaborinvorstufen Xc bzw. Xd zu erhalten werden entsprechende Diacetylderivate VIIc bzw. Triacetylderivate VIId mit den Thienylcarbonestern des Typs VI umgesetzt oder die entsprechenden Di- bzw. Tricarbonester VIc bzw. VIId mit den Thienylacetophenonen des Typs VII.

C: Bildung der Dioxaborine:

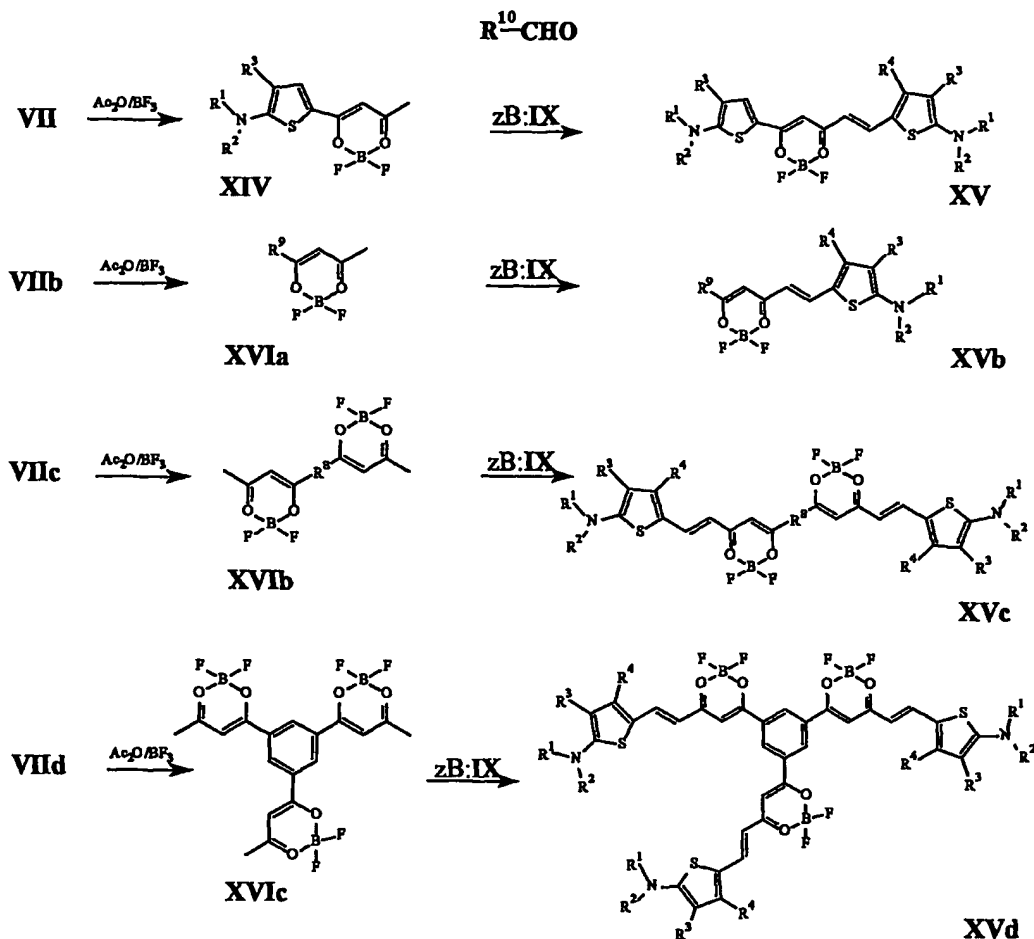


- Die besonders einfache Umwandlung der 1,3-Diketoderivate X in die 1,3,2-Dioxaborinluminophore XI und XII sowie der Ligandenaustausch zur Bildung der 1,3,2-Dioxaborinluminophore XIII ist im Reaktionsschema C dargestellt. Dazu werden die 1,3-Diketoderivate in Acetanhydrid mit einem Borsäurederivat (Essigsäure-Bortrifluorid-Komplex bzw. Bortriacetat) für kurze Zeit bis zum Rückfluß erhitzt, wobei die erfindungsgemäßen Luminophore XI und XII bei der Abkühlung ausfallen.
- 5
- 10 Die Borliganden in den Komplexen XII können auch beliebige Alkyl- oder Aryloxyliganden sein, wobei die Alkylgruppierungen verzweigt bzw. unverzweigt 1 bis 18 C-Atome enthalten können. Die Bildung der entsprechenden Borester wird durch thermische Entwässerung der entsprechenden Carbonsäuren in
- 15 Gegenwart von Borsäure in situ durchgeführt.

- Weiterhin läßt sich in Dichlorethan mit den 2,2-Diacetyl-1,3,2-dioxaborinen XII ein Ligandenaustausch bewerkstelligen, daß in Gegenwart von Oxalsäure in der Siedehitze die noch
- 20 langwelliger emittierenden und stabileren 2,2-Oxalato-1,3,2-dioxaborine XIII erhalten werden.

- Für diesen Ligandenaustausch können natürlich auch andere Dicarbonsäuren eingesetzt werden, vorzugsweise neben Oxalsäure
- 25 Malonsäure, Alkylmalonsäure oder Dialkylmalonsäure.

D: Bildung (het)-arylstyryl-substituierter Dioxaborine:



Im Reaktionsschema D wird eine weitere Methode zur Darstellung von 2,2-Difluoro-1,3,2-dioxaborinen genutzt, um vinyloge 1,3,2-Dioxaborinluminophore **XV** darzustellen. Hierbei nutzt man die bekannte durch Bortrifluorid in Acetanhydrid herbeigeführte Acylierungsreaktion von Acetylverbindungen **VII** die zur Bildung der methylenaktiven 4-Methyl-6-(het)aryl-2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborine **XIV** und **XVI** führt, welche mit beliebigen (Het)arylaldehyden, bevorzugt jedoch mit Verbindungen des Typs **IX**, in bisher unbekannte, langwellig emittierende Luminophore **XV** mit amorphen Eigenschaften umgewandelt werden.

15

Die Amorphizität der neuen Chromophore **XI**, **XII**, **XIII**, **XIV** und **XV** verbessert sich tendenziell mit Zunahme des Arylsubstitu-

tionsgrades an den heteroaromatischen Grundkörpern. Sie lassen sich in Beschichtungsverfahren aus Lösungen und durch Verdampfung verarbeiten, wobei diese Emittermaterialien in einen Elektronentransportmaterial dotiert oder im Falle von
5 Perarylsubstitution auch kombiniert als Emitter- und Elektronentransportmaterial eingesetzt werden können.

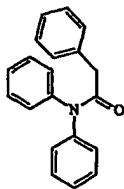
Ausführungsbeispiele:

In den Beispielen 1 bis 14 werden die allgemeinen Synthesevorschriften der Substanzklassen an Einzelbeispielen erläutert, im Beispiel 15 wird der Aufbau einer Oled und deren physikalische Charakteristik dargestellt.

Beispiel 1)

15 Synthese der Carbonsäureamide II

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer, Tropftrichter und Inertgasdurchfluss wird jeweils 1 mol eines sekundären Amins I in 600 ml Dioxan gelöst. Das
20 jeweils benötigte Carbonsäurehalogenid wird danach in äquivalenter Menge zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt, bis die gesamte Menge des bei der Reaktion entstehenden Hydrohalogenids vom Inertgasstrom entfernt worden ist. Durch dünnschichtchromato-
25 graphische Kontrolle kann das Ende der Reaktion zusätzlich detektiert werden. Die Reaktionslösung wird dann abgekühlt und in mindestens die 2fache Menge Wasser eingerührt. Dabei scheidet sich in den meisten Fällen ein Öl ab, welches nach einigen Stunden erstarrt ist. Die wässrige Phase wird ab-
30 getrennt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt jeweils mindestens 90%.

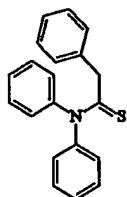


Auf diese Art wird beispielsweise 2-Phenylthioessigsäurediphenylamid (mp:71 -72°C) aus Diphenylamin und 2-Phenylacetylchlorid hergestellt.

5 Beispiel 2

Synthese der Thiocarbonsäureamiden IV

0,5 mol des jeweiligen Carbonsäureamids II und die äquivalente Menge Lawesson-Reagenz (hergestellt aus Anisol und Phosphorpentasulfid) werden in einer Rückflussapparatur mit Inertgasdurchfluss in 750 ml Diglykoldiethylether suspendiert, und dann wird 6 h bei 100°C gerührt. Dabei bildet sich eine klare Lösung, aus der in der Kälte in einigen Fällen das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Um das Produkt vollständig zu isolieren, wird die Reaktionsmischung in die doppelte Menge Wasser eingerührt, die sich oft bildende ölige Phase lässt man dann kristallisieren. Danach wird das Produkt von der wässrigen Phase abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt jeweils mindestens 90%.



Auf diese Art wird beispielsweise 2-Phenylthioessigsäurediphenylamid (mp:142 - 144°C) aus 2-Phenylthioessigsäurediphenylamid und dem Lawesson-Reagenz hergestellt.

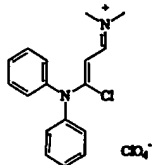
Beispiel 3

Synthese der Chlorpropeniminiumsalze III

0,5 mol des jeweiligen Carbonsäureamids II werden in einem 2 l-Becherglas in 1,5 mol DMF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1,25 mol POCl₃ so zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 50 und 60°C liegt; erforder-

lichenfalls wird mittels eines Eisbades gekühlt. Im Verlauf der Reaktion entsteht eine vollständige Lösung, die bis 30 min nach der POCl_3 -Zugabe auf 60°C gehalten wird, und danach wird abkühlt. Zu der Reaktionslösung wird dann - zur

- 5 Zersetzung des überschüssigen Vilsmeier-Reagenz - vorsichtig eine Mischung aus 0,5 mol 70%iger Perchlorsäure und Methanol gegeben. Die verwendete Methanolmenge sollte etwa dem doppelten Volumen der Reaktionslösung entsprechen. Das bei der Umsetzung gebildete Chlorvinyliminiumsalz fällt beim Abkühlen
10 in Form des Perchlorats aus. Die Ausbeute beträgt jeweils mindestens 85%.



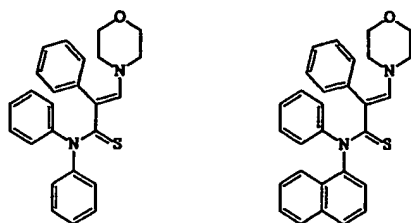
- Auf diese Art wird beispielsweise 1-Chlor-1-diphenylamino-propen-3-yl-dimethyliminium-perchlorat (mp: $178 - 180^\circ\text{C}$) aus
15 Essigsäure-diphenylamid und POCl_3 in DMF hergestellt.

Beispiel 4

Synthese der vinylogenen Thiocarbonsäureamide V

- 20 a) aus Thiocarbonsäureamid IV

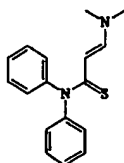
- 0,2 mol des jeweiligen Thiocarbonsäureamids IV, 0,8 mol Orthoameisensäuretriethylester und 0,6 mol Morpholin werden in einem Kolben, der mit Magnetrührer, Wasserabscheider und
25 Rückflusskühler versehen ist, so lange bei 130°C erhitzt, bis sich im Wasserabscheider 0,6 mol Ethanol abgeschieden haben. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in die 5fache Menge Wasser eingerührt, und dann wird mit Eisessig neutralisiert. Das auskristallisierte Produkt wird abgetrennt und aus
30 Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt jeweils mindestens 90%.



Auf diese Art wird beispielsweise 3-Morpholino-2-phenyl-thioacrylsäurediphenylamid (mp: 182°C) aus 2-Phenylthioessigsäurediphenylamid in Gegenwart von Orthoameisensäuretriethylester und Morpholin hergestellt sowie 3-Morpholino-2-phenyl-thioacrylsäure-N-phenyl-N-1-naphthylamid (mp: 185°C) aus 2-Phenylthioessigsäure-N-phenyl-N-1-naphthylamid in Gegenwart von Orthoameisensäuretriethylester und Morpholin.

10 b) aus Chlorpropeniminiumsalzen III

0,2 mol des jeweiligen Chlorvinyliminiumsalzes III und 0,2 mol Natriumthiosulfat werden in einer Rückflussapparatur in 500 ml Methanol suspendiert, dann wird bis zur Bildung einer klaren Lösung unter Rückfluss erhitzt. Das dabei entstandene Bunte-Salz IIIb wird durch Zugabe von 0,4 mol Anilin in das Anil des vinylogenen Thiocarbonsäureamids V überführt, welches bereits in der Wärme zu kristallisieren beginnt und nach dem Abkühlen vollständig ausgefallen ist. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird das Produkt abgesaugt. Die Ausbeute beträgt jeweils mindestens 80%.



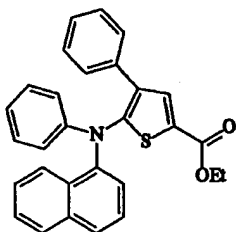
25 Auf diese Art wird beispielsweise 3-Dimethylamino-thioacrylsäurediphenylamid (mp: 185 - 187°C) aus 1-Chlor-1-diphenylamino-propen-3-yl-dimethyliminium-perchlorat hergestellt.

30 Beispiel 5

Synthese der Thienylcarbonsäureester VI

a) aus vinylogen Thiocarbonsäureamiden V

0,1 mol des jeweiligen vinylogen Thiocarbonsäureamid V wird
5 mit der äquivalenten Menge α -Halogenessigsäureester in 300
ml Ethanol in einem Kolben mit Rückflußkühler unter Rühren
für 30 min am Rückfluß erwärmt. Dabei entsteht eine vollstän-
dige Lösung. Danach setzt man 0,1 mol Triethylamin zu und
10 läßt nach weiteren 5 min abkühlen, wobei Triethylammoniumha-
logenid ausfällt und das Produkt ausfällt. Man versetzt mit
100ml Wasser und saugt das kristallisierte Produkt ab, trock-
net und kristallisiert aus Ethanol bzw. Ethanol/Wasser um.
Die Ausbeuten betragen mindestens 80% d. T.



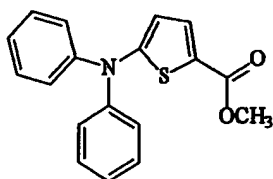
15

Auf diese Art wird beispielsweise 2-(N-1-Naphthyl-N-phenyl-
amino)-3-phenylthien-5-yl-carbonsäureethylester VI/1 mp: 57°C
hergestellt.

20

b) aus Chlorpropeniminiumsalzen III

0,1 mol des jeweiligen Chlorpropeniminiumsalz III wird mit
der äquivalenten Menge Mercaptoessigsäureester in 150ml Etha-
25 nol in einem Kolben mit Rückflußkühler unter Rühren für 30
min am Rückfluß erwärmt. Dabei entsteht eine vollständige Lö-
sung. Danach setzt man 0,1 mol Triethylamin zu und läßt nach
weiteren 5 min abkühlen, wobei Triethylammoniumhalogenid und
das Produkt ausfällt. Man versetzt mit 100ml Wasser und saugt
30 das kristallisierte Produkt ab, trocknet und kristallisiert
aus Ethanol bzw. Ethanol/Wasser um. Die Ausbeuten betragen
mindestens 80% d. T.



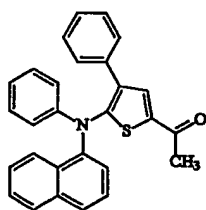
Auf diese Art wird beispielsweise 2-(N,N-Diphenyl)-amino-
thien-5-yl-carbonsäuremethylester VI/2 mp: 55°C hergestellt.

5

Beispiel 6

Darstellung der Acetylthiophene VII

- 10 0,1 mol des jeweiligen vinylogen Thiocarbonsäureamid V wird
mit der äquivalenten Menge Chloraceton in 150ml THF in einem
Kolben mit Rückflußkühler unter Rühren für 30 min am Rückfluß
erwärmt. Dabei entsteht eine vollständige Lösung. Danach
setzt man 0,1 mol Triethylamin zu und läßt nach weiteren 5
15 min abkühlen, wobei Triethylammoniumhalogenid ausfällt. Aus
der Reaktionsmischung wird THF am Rotationsverdampfer ent-
fernt und danach mit 10ml Eisessig und 100ml Wasser versetzt.
Das Produkt kristallisiert und wird abgesaugt, getrocknet und
aus Ethanol bzw. Ethanol/Wasser umkristallisiert. Die Ausbeu-
20 ten betragen mindestens 70% d. T.

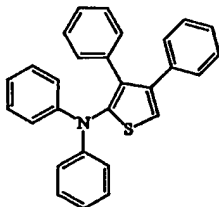


- Auf diese Art wird beispielsweise 2-(N-1-Naphthyl-N-phenyl)-
25 amino-3-phenyl-5-acetylthiophen VII/1 mp: 135 -137°C herge-
stellt.

Beispiel 7

Synthese der 2-Aminothiophene VIII

- 0,1 mol des jeweiligen Thiocarbonsäureamid IV wird mit der
5 äquivalenten Menge einer aromatischen ω -Halogenacetyl-
verbindung in 200ml DMF in einem Kolben mit Rückflußkühler
unter Rühren für 5h auf 120°C erwärmt. Dabei entsteht eine
vollständige Lösung. Danach läßt man abkühlen. Die Reaktions-
mischung wird unter Rühren in 300g zerstoßenes Eis gegeben,
10 wobei das Produkt kristallisiert. Schließlich wird abgesaugt,
getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeuten
betragen mindestens 70% d. T.

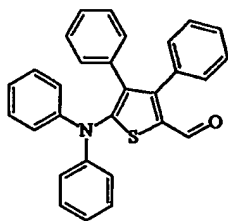


- 15 Auf diese Art wird beispielsweise 2-(N,N-Diphenyl)-amino-3,4-
diphenyl-thiophen VIII/1 mp: 105°C hergestellt.

Beispiel 8

20 Synthese der 2-Amino-5-formylthiophene IX

- 0,1 mol des jeweiligen 2-Aminothiophen VIII wird in einem Be-
cherglas mit 50 ml DMF digeriert und gekühlt, so daß bei der
tropfenweisen Zugabe von 0,15 mol POCl₃ die Temperatur 20°C
25 nicht übersteigt. Dabei entsteht eine vollständige Lösung,
die nach Beendigung der Zugabe noch einmal für 30 min auf
60°C erwärmt wird. Die Reaktionsmischung wird dann unter Rüh-
ren in 300g zerstoßenes Eis gegeben, wobei das Produkt kris-
tallisiert. Schließlich wird abgesaugt, getrocknet und aus
30 Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen mindestens
60% d. T.



Auf diese Art wird beispielsweise 2-(N,N-Diphenylamino)-3,4-diphenyl-5-formylthiophen IX/1 mp: 116°C hergestellt.

5

Beispiel 9

Synthese der Dithienylpropan-1,3-dione Xa

a) aus vinylogenen Thiocarbonsäureamiden V

10

Eine Mischung aus einem vinylogenen Thiocarbonsäureamid V (0,002 mol) und 1,5-Dichlor-pentan-2,4-dion (0,001 mol) in Acetonitril (50 mL) wird kurz auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend mit Triethylamin (1 ml) versetzt. Das beim Erkalten nach Zugabe von Wasser (10 ml) ausfallende Produkt wird abgesaugt und an der Luft getrocknet.

15

Auf diese Art wird beispielsweise die Verbindung des Typs Xa erhalten:

- 1,3-Bis-(2-diphenylamino-thien-5-yl)-propan-1,3-dion in einer Ausbeute von 71% und einem mp = 302 °C;

20

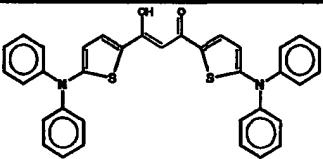
Xa/1		λ_{max} 440nm	λ_{F} 529nm
------	--	---------------------------------	-------------------------------

b) aus Thienylcarbonsäureestern VI und Acetylthiophenen VII

Zu einer Suspension aus Natriumhydrid (0,12 mol) in Toluol
 5 (250 ml) wird unter Rühren eine Mischung aus einem Thienyl-
 carbonsäureester VI (0,1 mol) und einem Acetylthiophen VII
 (0,1 mol) getropft. Anschließend wird 10 h unter Rückfluß er-
 hitzt und nach dem Erkalten die Reaktionsmischung in wässrige
 Essigsäure gegossen. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt
 10 und aus Eisessig oder Essigester umkristallisiert.

Auf diese Art wird beispielsweise die gleiche Verbindung des
 Typs Xa erhalten:

- 1,3-Bis-(2-diphenylaminothien-5-yl)-propan-1,3-dion in ei-
 ner Ausbeute von 56% und einem mp: 302 °C

Xa/1		λ_{\max} 440nm	λ_F 529nm
------	--	---------------------------	----------------------

15

Beispiel 10

Synthese der 1,3-Diketoderivaten Xb -Xd

a) aus Thienylcarbonsäureestern VI und einem Acetylderivat
 20 VIIb - VIId

Zu einer Suspension aus Natriumhydrid (0,12 mol) in Toluol
 (250 ml) wird unter Rühren eine Mischung aus einem Thienyl-
 carbonsäureester VI (0,1 mol) und einem Acetylderivat VIIb
 25 (0,1 mol); VIIc (0,05 mol) und VIId (0,033 mol) getropft. An-
 schließend wird 10 h im Falle von VIIb bzw. 48h im Falle von
 VIIc und VIId unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten
 die Reaktionsmischung in wässrige Essigsäure gegossen. Das
 ausfallende Produkt wird abgesaugt und aus Eisessig oder Es-
 30 sigsäureethylester umkristallisiert.

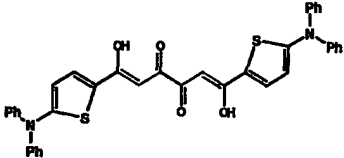
Auf diese Art werden beispielsweise folgende Synthons **Xb** - **Xd** hergestellt.

Xb/1		λ_{\max} 441nm	λ_F 528nm	mp 132°C	Aus- beute 32%
Xc/1		λ_{\max} 452nm	λ_F 544nm	mp 220°C	Aus- beute 15%
Xc/2		λ_{\max} 443nm	λ_F 547nm	mp 226°C	Aus- beute 34%
Xc/3		λ_{\max} 361nm	λ_F 449nm	mp 156°C	Aus- beute 32%
Xc/4		λ_{\max} 377nm	λ_F 487nm	mp 195°C	Aus- beute 28%
Xd/1		λ_{\max} 447nm	λ_F 544nm	mp 262°C	Aus- beute 38%

b) aus Acetylthiophenen VII und einem Esterderivat VIb -VId

Zu einer Suspension aus Natriumhydrid (0,24 mol) in Toluol
 5 (350 ml) wird unter Rühren eine Mischung aus einem Acetylthiophen VII (0,2 mol) und einem Esterderivat VIb (0,2 mol); VIc (0,1 mol); VId (0,067 mol) getropft. Anschließend wird 48 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten die Reaktionsmischung in wässrige Essigsäure gegossen. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt und aus Eisessig oder Essigsäureethylester umkristallisiert.

Auf diese Art wird beispielsweise die Verbindung Xc/1 (R^1 , R^2 = Phenyl, R^3 = H, R^8 = chemische Bindung) in einer Ausbeute
 15 von 59%; mp: 205 - 207°C hergestellt.

Xc/1		λ_{\max} 492nm	λ_F 599nm
------	--	---------------------------	----------------------

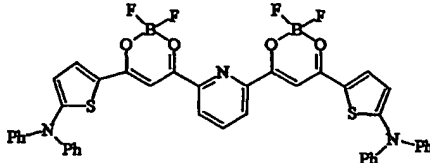
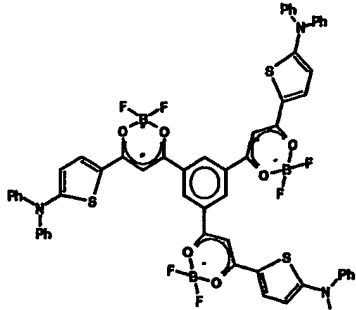
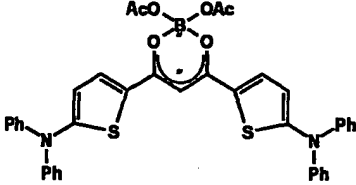
Beispiel 11

Synthese von 1,3,2-Dioxaborinen XI und XII

20 Eine Mischung eines 1,3-Diketoderivats X (0,001 mol) in Acetanhydrid (100 mL) wird mit einem Borsäure-Derivat (0,002 mol) Essigsäure-Bortrifluorid-Komplex bzw. Bortriacetat für XIa, XIIa, XIb und XIIb; (0,004 mol) Essigsäure-Bortrifluorid-Komplex bzw. Bortriacetat für XIc und XIIc und (0,006 mol)
 25 Essigsäure-Bortrifluorid-Komplex bzw. Bortriacetat für XIId und XIIId versetzt und anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgefallenen Produkt abgesaugt und zur Reinigung aus Eisessig umkristallisiert.

Auf diese Art werden beispielsweise folgende 1,3,2-Dioxaborine XI und XII hergestellt.

XIb/1		λ_{\max} 501nm	λ_F 606nm	mp Tg 258°C 99°C	Aus- beute 40%
XIa/1		λ_{\max} 566nm	λ_F 622nm	mp Tg 302°C 94°C	Aus- beute 37%
XIc/1		λ_{\max} 629nm	λ_F 725nm	mp >360°C	Aus- beute 45%
XIc/2		λ_{\max} 554nm	λ_F 654nm	mp >360°C	Aus- beute 30%
XIc/3		λ_{\max} 538nm	λ_F 627nm	mp 262°C	Aus- beute 34%
XIc/4		λ_{\max} 561nm	λ_F 661nm	mp 261°C	Aus- beute 38%

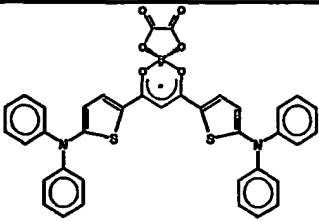
XIc/5		λ_{\max} 505nm ^{c)}	λ_F 610nm ^{c)}	mp >360° C	Aus- beute 41%
XIId/1		λ_{\max} 530nm ^{a)}	λ_F 639nm ^{a)}	mp >360° C	Aus- beute 33%
XI-Ia/1		λ_{\max} 566nm	λ_F 613nm	mp Tg 234 47	Aus- beute 65%

Beispiel 12

Synthese der 1,3,2-Dioxaborinen XIII

- 5 Eine Mischung eines 2,2-Diacetyl-1,3,2-Dioxaborin XII (0,001 mol) in Dichlorethan (100 mL) wird mit Oxalsäure (0,002 mol) für XIIIa und XIIIb; (0,004 mol) für XIIIc und (0,006 mol) für XIId versetzt und anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgefallenen
- 10 Produkt abgesaugt und zur Reinigung aus Eisessig umkristallisiert.

Auf diese Art wird beispielsweise das 2,2-Oxalato-1,3,2-Dioxaborin XIIIa/1 hergestellt.

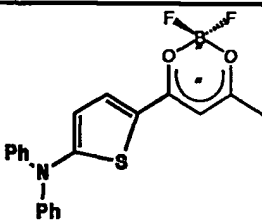
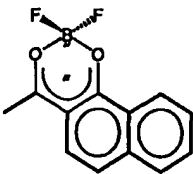
XIIIa/1		λ_{\max} 595nm	λ_F 650nm	mp 338°C	Aus- beute 88%
---------	---	---------------------------	----------------------	-------------	----------------------

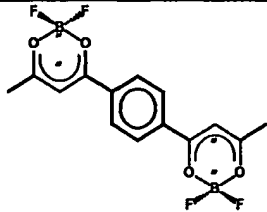
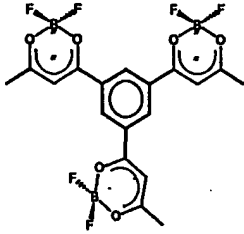
Beispiel 13

5 Synthese von 4-Methyl-1,3,2-dioxaborinen XIV und XVI

Eine Mischung einer (het)aromatischen Acetylverbindung VII, VIIb, VIIc oder VIId (0,1 mol) in Acetanhydrid (0,6 mol) wird mit Bortrifluorid-Essigsäure-Komplex (0,2 mol) für VII und
 10 VIIb; (0,4 mol) für VIIc und (0,6 mol) für VIId versetzt und anschließend 3h auf 45°C erwärmt. Nach dem Erkalten wird vom ausgefallenen Produkt abgesaugt und zur Reinigung das Rohpro-
 15 duct aus Eisessig umkristallisiert, in einigen Fällen aber auch über Kieselgel mit Toluol/Eisessig chromatographisch abgetrennt.

Auf diese Art werden beispielsweise folgende 2,2-Difluoro-1,3,2-dioxaborine XIV/XVI hergestellt.

XIV/1		λ_{\max} 418nm	λ_F 540nm	mp 201°C	Aus- beute 45%
XVIa/1		λ_{\max} 414nm ^{b)}	λ_F 483nm ^{b)}	mp 200°C	Aus- beute 33%

XVIb/1		λ_{\max} 363nm	λ_F 417nm	mp 305°C	Aus- beute 88%
XVIc/1		λ_{\max} 336nm	λ_F 380nm 409nm 436nm	mp 351°C	Aus- beute 49%

Beispiel 14

Synthese der vinylogen 1,3,2-Dioxaborine XV

5

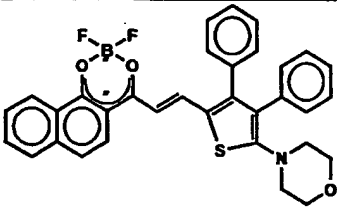
Eine Mischung aus einem 4-Methyl-substituierten 2,2-Difluoro-1,3,2-dioxaborin XIV bzw. XVIa, XVIb oder XVIc (0,001 mol) und der equivalenten Menge eines N,N-disubstituierten 2-Aminothiophen-5-carbaldehyds oder einer gleichen Menge seines

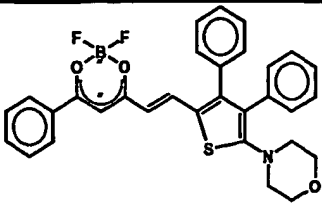
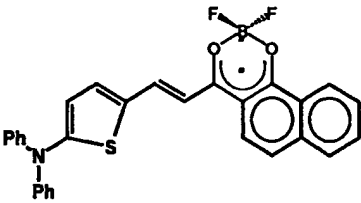
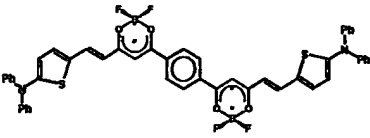
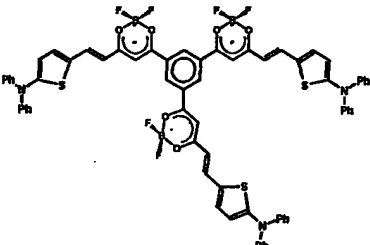
10

Auf diese Art werden beispielsweise folgende vinyloge 2,2-

15

Difluoro-1,3,2-dioxaborine XV hergestellt.

XVb/1		λ_{\max} 604nm	λ_F 642nm	mp 171°C	Aus- beute 90%
-------	---	---------------------------	----------------------	-------------	----------------------

XVb/2		λ_{\max} 565nm	λ_F 642nm	mp 168 °C	Aus- beute 35%
XVb/3		λ_{\max} 604nm	λ_F 670nm	mp 287	Aus- beute 75%
XVc/1		λ_{\max} 648nm	λ_F 758nm	mp 319	Aus- beute 85%
XVd/1		λ_{\max} 634nm	λ_F 692nm	mp >360 ° C	Aus- beute 86%

Zur Bestimmung der spektroskopischen Daten wurden die Farbstoffe in folgenden Lösungsmitteln vermessen:

ohne Anmerkung in CH₂Cl₂

- 5 a) in DMF
- b) in CHCl₃
- c) in Aceton

Beispiel 15

- 10 Charakteristik einer OLED mit dem Emittermaterial XIa/1

Die OLED wurde durch folgende Schichtreihenfolge aufgebaut:

Anode: ITO (Indium-Zinnoxid)

5nm CuPc (Cu-Phthalocyanin)

55nm 1-Naphdata [4,4',4''-(1-naphthyl-phenylamino)-
triphenylamin]

5nm α NPD (N,N'Di-1-naphthyl-N,N'diphenylbenzidin)

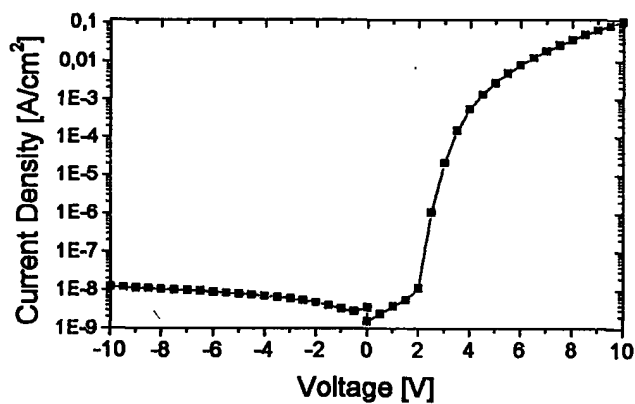
30nm Alq₃ + 1,4% XIa/1

5 30nm Alq₃ (Aluminium-8-Hydroxychinolat)

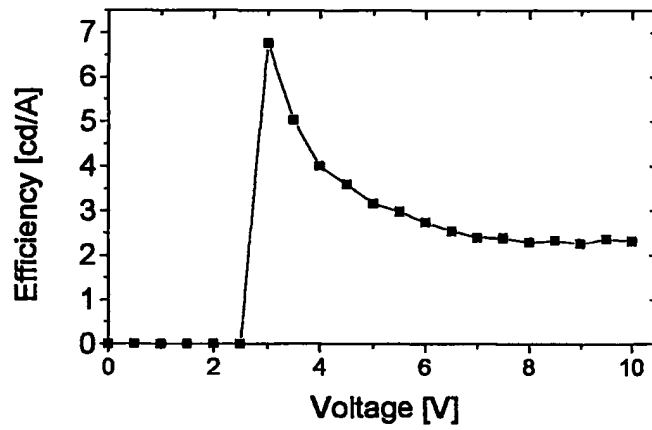
0,5nm LiF (Lithiumfluorid)

Kathode 150nm Al

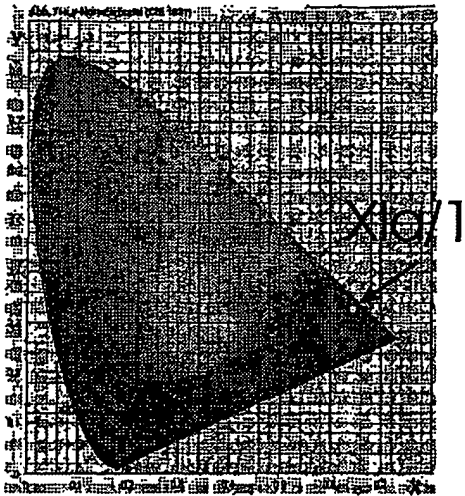
10 a) Stromdichte



b) Effizienz

c) CIE-Daten der OLED: (0,64 x 0,32 bei 0,25mA/cm²)

5



Patentansprüche:

1. 1,3,2-Dioxaborinluminophore der Typen XI, XII und XIII
(Reaktionsschema C) XIV und/oder XV (Reaktionsschema D)
5 wobei Folgendes gilt:
 R^1, R^2, R^3, R^4 und R^9 sind - unabhängig voneinander - jeweils
ein monofunktionelles (Het)arylsystem, d.h. ein konjugiertes
carbocyclisches oder heterocyclisches Ringsystem, das auch
aus linear oder angular anellierten oder verknüpften gleichen
10 oder unterschiedlichen Ringtypen bestehen kann, wobei die pe-
ripheren Wasserstoffatome gegebenenfalls durch Alkyl-, Alko-
xy-, Phenoxy-, Dialkylamino- oder Diphenylaminogruppen (Alkyl
= C_1 bis C_6) substituiert sein können;
darüberhinaus können R^1 und R^2 im Verbindungstyp XV auch
15 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppierungen (C_1 - C_6) sein
oder mit dem gebundenen N-Atom gemeinsam einen Pyrrolidin-,
Piperidin- oder Morpholinring bilden;
 R^3 und R^4 können ferner auch unabhängig voneinander H sein;
 R^8 kann eine chemische Bindung oder ein entsprechendes bi-
20 funktionelles (Het)arylsystem sein, d.h. ein konjugiertes
carbocyclisches oder heterocyclisches Ringsystem, das auch
aus linear oder angular anellierten oder verknüpften gleichen
oder unterschiedlichen Ringtypen bestehen kann, wobei die pe-
ripheren Wasserstoffatome gegebenenfalls durch Alkyl-, Alko-
25 xy-, Phenoxy-, Dialkylamino- oder Diphenylaminogruppen (Alkyl
= C_1 bis C_6) substituiert sein können.
2. Verfahren zur Herstellung der 1,3,2-Dioxaborinluminophore
XI, XII und XIII durch Umsetzung von 1,3-Diketoderivaten in
30 Acetanhydrid mit einem Borsäurederivat.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei durch eine Liganden-
austauschreaktion zwei Acetatliganden an einem 1,3,2-
Dioxaborinluminophor durch einen zweizähligen Liganden, wie
35 eine Dicarbonsäure, ersetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, bei dem eine Acetylverbindung durch die Acylierungsreaktion mit Bortrifluorid in Acetanhydrid in das methylenaktive 4-Methyl-6-(het)aryl-2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborin XIV/XVI überführt wird und in einem anschließenden Reaktionsschritt aus der methylenaktiven Verbindung mit einem beliebigen Arylaldehyd die vinylogenen 1,3,2-Dioxaborinluminophore XV erhalten werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Acetylverbindung ein 2-N,N-disubstituiertes Aminothien-5-yl-acetophenon VII und/oder der Arylaldehyd ein 2-N,N-disubstituiertes Amino-5-formyl-thiophen IX ist.
6. Verwendung eines 1,3,2-Dioxaborinluminophors der Typen XI, XII, XIII, XIV und/oder XV in einer organischen Leuchtdiode.
7. Verwendung eines 1,3,2-Dioxaborinluminophors der Typen XI, XII, XIII, XIV und/oder XV in einem elektronischen Bauelement mit einer organischen Funktionsschicht, wie in einer Solarzelle, in einem organischen Feld-Effekt-Transistor und/oder einem photorefraktiven Bauelement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/00457A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F5/02 C09K11/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199415 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1994-125119 XP002200050 & SU 1 148 291 A (SHERSHUKOV V M), 30 December 1993 (1993-12-30) abstract	1,6,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 2002

Date of mailing of the international search report

07/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/00457

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
SU 1148291 A	30-12-1993	SU 1148291 A1	30-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/00457

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07F5/02 C09K11/28

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199415 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1994-125119 XP002200050 & SU 1 148 291 A (SHERSHUKOV V M), 30. Dezember 1993 (1993-12-30) Zusammenfassung	1,6,7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/06/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Bader, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/00457

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
SU 1148291 A	30-12-1993	SU 1148291 A1	30-12-1993